

POLYURETHANE RESIN COMPOSITION FOR SEALANT

Patent Number: JP7278250
Publication date: 1995-10-24
Inventor(s): OKADA REISUKE
Applicant(s): FUSO KAGAKU KOGYO KK
Requested Patent: ☐ JP7278250
Application Number: JP19940077242 19940415
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G18/38 ; C08G18/73 ; H01L23/29 ; H01L23/31
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To obtain the title compsn. which contains no ion and has low water absorption properties.
CONSTITUTION:This compsn. is produced by using 2,5-dimercaptomethyl-1,4- dithiane of formula I and 1,3,5-trisocyanatomethylcyclohexane of formula II as the essential components.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07278250 A**(43) Date of publication of application: **24 . 10 . 95**

(51) Int. Cl

C08G 18/38
C08G 18/73
H01L 23/29
H01L 23/31

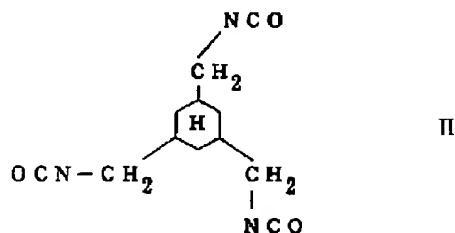
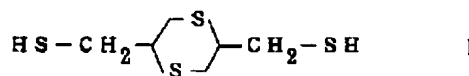
(21) Application number: **06077242**(71) Applicant: **FUSO KAGAKU KOGYO KK**(22) Date of filing: **15 . 04 . 94**(72) Inventor: **OKADA REISUKE**(54) **POLYURETHANE RESIN COMPOSITION FOR SEALANT**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the title compsn. which contains no ion and has low water absorption properties.

CONSTITUTION: This compsn. is produced by using 2,5-dimercaptomethyl-1,4- dithiane of formula I and 1,3,5-triisocyanatomethylcyclohexane of formula II as the essential components.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 2 7 8 2 5 0

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 10 月 24 日

| | | | | |
|----------------------------|------|---------|------------------|------------|
| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C08G 18/38 | NDQ | | | |
| 18/73 | NFG | | | |
| H01L 23/29 | | | | |
| 23/31 | | | | |
| | | 8617-4M | H01L 23/30 | R |
| | | | 審査請求 未請求 請求項の数 3 | OL (全 4 頁) |

(21) 出願番号 特願平 6 - 7 7 2 4 2
(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 4 月 15 日

(71) 出願人 0 0 0 2 3 8 1 6 4
扶桑化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 3 番 1 0 号
(72) 発明者 岡田 ▲礼▼介
大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 3 番 1 0 号 扶桑化学工業株式会社内
(74) 代理人 弁理士 池内 寛幸 (外 1 名)

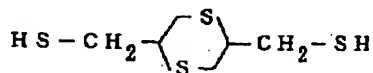
(54) 【発明の名称】 封止材用ポリウレタン樹脂組成物

(57) 【要約】

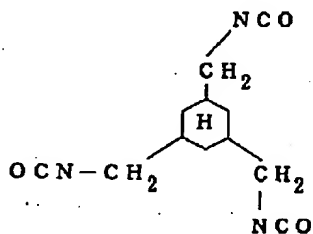
【目的】 イオンの含まれない低吸水率の封止材用樹脂組成物を得る。

【構成】 下記式 (化 1) で示される 2, 5 - ジメチルカプトメチル - 1, 4 - ジチアンと下記式 (化 2) で示される 1, 3, 5 - トリイソシアナートメチル - シクロヘキサンを必須成分とするポリウレタン樹脂組成物。

【化 1】



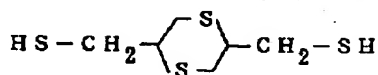
【化 2】



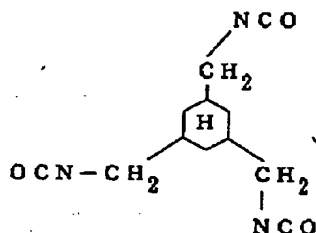
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(化1)で示される2, 5-ジメチルカプトメチル-1, 4-ジチアン及び下記式(化2)で示される1, 3, 5-トリイソシアナートメチル-シクロヘキサンを必須成分とする封止材用ポリウレタン樹脂組成物。

【化1】

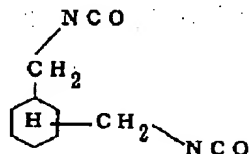


【化2】



【請求項2】 前記式(化1)で示される2, 5-ジメチルカプトメチル-1, 4-ジチアン及び下記式(化3)で示されるジイソシアナートメチル-シクロヘキサンを必須成分とする封止材用ポリウレタン樹脂組成物。

【化3】



【請求項3】 前記式(化1)で示される2, 5-ジメチルカプトメチル-1, 4-ジチアン、前記式(化2)で示される1, 3, 5-トリイソシアナートメチル-シクロヘキサン及び前記式(化3)で示されるジイソシアナートメチル-シクロヘキサンを必須成分とする封止材用ポリウレタン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特に吸水率の低い耐熱性の封止材用ポリウレタン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ダイオード、トランジスタ、ICなどの電子部品を熱硬化性樹脂を用いて、封止する方法が使われてきた。この樹脂による封止はガラス、金属、セラミックなどを用いたハーメチックシールに比較して経済的に有利なため、最も広く用いられている。このための樹脂としては、信頼性、価格の面からエポキシ樹脂が最も一般的である。

【0003】 一方、2, 5-ジメチルカプトメチル-1, 4-ジチアンと1, 3, 5-トリイソシアナートメチル-シクロヘキサンからなる重合体が、特開平5-148340号公報に提案されているが、この重合体は光

学材料として利用することを目的としている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 LSIなどの封止用樹脂としてはビスフェノールA型のエポキシ樹脂や、フェノールノボラック型のエポキシ樹脂が用いられているが、樹脂中に塩素が数百PPM含まれ、電子部品の電気特性を悪くするなどの問題が発生している。また、エポキシ樹脂はその吸水率が比較的大きいため電気特性が必ずしも良くない。特に、樹脂の吸水率が大きいと、表面実装方式を採用する際、半田付け工程で樹脂と半導体(チップ)の間に剥離などが生じて信頼性が乏しくなる。一般的に樹脂に塩素や水酸基などのイオンが含まれると、電気の漏洩が起こり、電気特性が悪くなる。従って、イオンの含まれない低吸水率の樹脂の開発が強く望まれている。本発明は、前記課題を解決するため、低吸水率の封止材用樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するため、本発明の第一の樹脂組成物は、前記式(化1)で示される2, 5-ジメチルカプトメチル-1, 4-ジチアン及び前記式(化2)で示される1, 3, 5-トリイソシアナートメチル-シクロヘキサンを必須成分とする封止材用ポリウレタン樹脂組成物である。

【0006】 また、本発明の第二の樹脂組成物は、前記式(化1)で示される2, 5-ジメチルカプトメチル-1, 4-ジチアン及び前記式(化3)で示されるジイソシアナートメチル-シクロヘキサンを必須成分とする封止材用ポリウレタン樹脂組成物である。

【0007】 また、本発明の第三の樹脂組成物は、前記式(化1)で示される2, 5-ジメチルカプトメチル-1, 4-ジチアン、前記式(化2)で示される1, 3, 5-トリイソシアナートメチル-シクロヘキサン及び前記式(化3)で示されるジイソシアナートメチル-シクロヘキサンを必須成分とする封止材用ポリウレタン樹脂組成物である。

【0008】

【作用】 前記本発明の第一の樹脂組成物によれば、前記式(化1)で示される2, 5-ジメチルカプトメチル-1, 4-ジチアン及び前記式(化2)で示される1, 3, 5-トリイソシアナートメチル-シクロヘキサンを必須成分とすることから、低吸水率の封止材用ポリウレタン樹脂組成物を提供できる。

【0009】 また、前記本発明の第二の樹脂組成物によれば、前記式(化1)で示される2, 5-ジメチルカプトメチル-1, 4-ジチアン及び前記式(化3)で示されるジイソシアナートメチル-シクロヘキサンを必須成分とすることから、低吸水率の封止材用ポリウレタン樹脂組成物を提供できる。

【0010】 また、前記本発明の第三の樹脂組成物によ

れば、前記式(化1)で示される2, 5-ジメチルカプトメチル-1, 4-ジチアン、前記式(化2)で示される1, 3, 5-トリイソシアナートメチル-シクロヘキサン及び前記式(化3)で示されるジイソシアナートメチル-シクロヘキサンを必須成分とすることから、低吸水性の封止材用ポリウレタン樹脂組成物を提供できる。

【0011】本発明の樹脂組成物に使用される第一の化合物は前記式(化1)で示される2, 5-ジメチルカプトメチル-1, 4-ジチアンであり、この化合物は、特開平3-236386号公報ですでに知られている。

【0012】また、第二の化合物は、前記式(化2)で示される1, 3, 5-トリイソシアナートメチル-シクロヘキサンは市販されていないが、特公昭62-15066号公報で公知である。ジイソシアナートメチル-シクロヘキサンは公知物質で市販されている。

【0013】本発明の発明者は、上述の化合物を必須成分とする樹脂組成物が、従来予想されないような低吸水性を示すポリウレタンを与えることを見出した。2, 5-ジメチルカプトメチル-1, 4-ジチアン及び1, 3, 5-トリイソシアナートメチル-シクロヘキサンから得られるポリチオウレタンは、前者が2官能、後者が3官能の化合物であるためモル比で3対2で混合して重合すれば、架橋高分子が得られる。この高分子はほとんどすべての溶剤に溶解せず、従って、封止材として特に利用価値が高い。

【0014】また、2, 5-ジメチルカプトメチル-1, 4-ジチアン及びジイソシアナートメチル-シクロヘキサンを等モル比で混合して、重合すれば、直鎖状高分子が得られる。この高分子はジメチルスルフォオキシド、ジメチルホルムアミドなどの極性溶剤には溶解する。これら、いずれの高分子も極めて低い吸水率を示すことが分かった。

【0015】さらに、1, 3, 5-トリイソシアナートメチル-シクロヘキサンとジイソシアナートメチル-シクロヘキサンを併用してもよい。その場合、それら2成分の配合比は耐溶剤性、二次転移点や柔軟性などの樹脂の特性要求に応じて任意に設定することができる。このようにして得られた高分子も同様に低吸水性を示すことがわかった。なお、ジイソシアナートメチル-シクロヘキサンの官能基はo-, m-, p-のいずれの位置であ

ってもよい。

【0016】本発明の樹脂組成物から得られる重合物の物理化学特性を改質するために、種々の化合物を添加することができる。たとえば、光学的、熱的及び機械的性質を改質する(チ)オール成分としては、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、グリセリン、1, 2-エタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 2, 3-プロパントリチオール、プロパントリス(2-メルカプトアセテート)、1, 4-ジメチルカプトシクロ

ヘキサン、ビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA、ビスフェノールF、4-メルカプトフェノール、1, 2-ベンゼンジチオール、1, 3-ベンゼンジチオール、1, 4-ベンゼンジチオール、1, 3, 5-ベンゼントリチオール、1, 3-ジメチルカプトメチルベンゼン、1, 4-ジメチルカプトメチルベンゼン、1, 3, 5-トリメチルカプトメチルベンゼン、シクロヘキサンジオール、4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルフィド、ビスメルカプトエチルスルフィド、2, 5-ヒドロキシメチル-1, 4-ジチアン、1, 3-プロパンジチオール、テトラキス(メルカプトメチル)メタン、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトプロピオネート)、テトラキス(2-メルカプトエチルチオメチル)プロパン、2-メルカプトエタノール、2, 3-ジメチルカプトプロパノール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、ジ(2-ヒドロキシエチル)スルフィド、ジ(2-メルカプトエチル)スルフィド、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィドなどがあげられる。これらモノマーの添加量は全(チ)オール成分の0~50モル%とするのが好ましい。

【0017】また、イソシアナート成分としては、1, 2-ジイソシアナートエタン、1, 3-ジイソシアナートプロパン、1, 4-ジイソシアナートブタン、1, 2-ビスイソシアナートシクロヘキサン、1, 4-ジイソシアナートシクロヘキサン、1, 3-ビスイソシアナートシクロヘキサン、1, 2-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビスイソシアナートメチルシクロヘキサン、ビス(4-イソシアナートシクロヘキシル)メタン、1, 2-ジイソシアナートベンゼン、1, 3-ジイソシアナートベンゼン、1, 4-ジイソシアナートベンゼン、4, 4'-ジイソシアナートビフェニル、1, 2-ジイソシアナートメチルベンゼン、1, 4-ジイソシアナートメチルベンゼン、4, 4'-ジイソシアナートフェニルメタン、トリレンジイソシアナート、2, 5-ジイソシアナート-1, 4-ジチアン、ビス(4-イソシアナートシクロヘキシル)メタン、イソフォレンジイソシアナート、2, 4, 6-トリイソシアナート-1, 3, 5-トリアジン、2, 5-ビス(イソシアナートメチル)ピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2, 6-ビス(イソシアナートメチル)ピシクロ[2, 2, 1]ヘプタンなどがあげられる。これらモノマーの添加量は全イソシアナート成分の0~50モル%とするのが好ましい。

【0018】必要に応じて、充填剤、顔料、カップリング剤、難燃剤などを併用することができる。充填剤としては樹脂用の充填剤であれば何でも良いが、具体的には、ケイ砂、シリカ、アルミナ、けいそう土、酸化チタン、タルク、アスベスト、ガラスなどがあげられる。

【0019】重合時の触媒としては、ジメチルスズジク

ロライド、ジブチルスズジラウレド、ジブチルスズジクロライド、アソビスジメチルバレロニトリルなどが用いられる。

【0020】このように得られる樹脂組成物をLSI、ダイオード、コンデンサーなどの電子部品封止材として用いる場合の封止法としては通常の方法、たとえば、低圧トランスファー成型、インジェクション成型、圧縮成型などの方法が採用される。

【0021】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

（実施例1）2，5-ジメチルカプトメチル-1，4-ジチアン0.30mol（63.6g）、1，3，5-トリイソシアナートメチル-シクロヘキサン0.2mol（49.8g）及びジメチルスズジクロライド1×10⁻⁴molの混合物を均一になるように攪拌し、脱泡後、金属製容器の中で重合させた。温度は40℃から120℃まで25時間で昇温した。得られたサンプルの物性は以下のように測定した。

（1）耐熱性（二次転移点の測定）

リガク社製TMA（熱機械分析）装置より2mmφのピンを用いて10gfの加重でTMA測定を行い得られたチャートのピーク温度より求めた。

（2）吸水率

プラスチックのJIS規格（K 7209）に従い、50×50×2mmの標片を用いて測定した。

【0022】以上の測定の結果、本実施例の生成物の二次転移点は160℃、吸水率は0.05%であった。

（比較例）ビスフェノールAジグリニジルエーテル（100部）（油化シェルエポキシ株式会社製エポコート828）（100部）、4-メチルヒドロキシフタル酸無

水物（86部）、トリエチルアミン（0.5部）をよく混合し、金属製容器の中で重合させた。温度は常温から5時間かけて120℃に昇温し、その後5時間120℃に保った。得られたサンプルの二次転移点は150℃で、吸水率は0.24%であった。

【0023】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明の第一の樹脂組成物は、前記式（化1）で示される2，5-ジメチルカプトメチル-1，4-ジチアン及び前記式（化2）で示される1，3，5-トリイソシアナートメチル-シクロヘキサンを必須成分とすることから、低吸水率の封止材用ポリウレタン樹脂組成物である。

【0024】また、本発明の第二の樹脂組成物は、前記式（化1）で示される2，5-ジメチルカプトメチル-1，4-ジチアン及び前記式（化3）で示されるジイソシアナートメチル-シクロヘキサンを必須成分とすることから、低吸水率の封止材用ポリウレタン樹脂組成物である。

【0025】また、本発明の第三の樹脂組成物は、前記式（化1）で示される2，5-ジメチルカプトメチル-1，4-ジチアン、前記式（化2）で示される1，3，5-トリイソシアナートメチル-シクロヘキサン及び前記式（化3）で示されるジイソシアナートメチル-シクロヘキサンを必須成分とすることから、低吸水率の封止材用ポリウレタン樹脂組成物である。

【0026】従って、前記本発明の樹脂組成物を電子部品封止材料として用いることにより、従来ICなどの電子部品の封止材で問題であった塩素イオン及び水分などの影響が極端に軽減され、信頼性の高い電子部品が得られる。